

不对称菁染料敏化纳米 TiO_2 的光生电流过程*

杨光^{a**}, 赵倩^b, 张莉^a, 蔡生民^c

(a. 安徽省宿州师范专科学校, 宿州 234000; b. 河北省环保局, 石家庄 050051;

c. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 用光电化学方法研究了不对称菁类染料敏化 TiO_2 纳米结构电极的光电转换过程. 结果表明, 该染料的电子激发态能级位置与 TiO_2 纳米粒子导带边位置匹配较好, 光激发染料后, 其激发态电子可以注入到 TiO_2 纳米多孔膜的导带, 从而使 TiO_2 纳米结构电极的吸收光谱和光电流谱红移至可见光区, 其 IPCE (Incident photon-to-electron conversion efficiency) 值最高可达 84.3%. 并进一步结合现场紫外-可见吸收光谱研究了外加电势对激发态染料往 TiO_2 纳米多孔膜注入电子过程的影响.

关键词: 染料敏化; TiO_2 纳米结构多孔膜电极; 光电化学

中图分类号: O649.4 文献标识码: A

Photogenerated Current Process of TiO_2 Nanostructured Electrode Sensitized by Unsymmetrical Cyanine Dye*

Yang Guang^{a**}, Zhao Qian^b, Zhang Li^a, Cai Shengmin^c

(a. Suzhou Teacher's College, Suzhou 234000;

b. The Environmental Bureau of Hebei Provinces, Shijiazhuang 050051;

c. College of Chemistry and Molecular Engineering Peking University, Beijing 100871)

Abstract The light-to-electricity conversion process of the TiO_2 nanostructured electrode sensitized by an unsymmetrical cyanine dye (noted as CD) was investigated using the photoelectrochemical method. The results showed that the excited state level of the dye well matched the conduction band edge of TiO_2 nanoparticles and the electron of the excited dye could be injected into the conduction band of TiO_2 nanoparticles. A red-shift was observed in both the optical absorption and photocurrent spectra of the sensitized TiO_2 nanostructured electrode compared with the unsensitized TiO_2 nanostructured electrode. The maximum value of IPCE reached 84.3%. The process for the injection of electron into the TiO_2 nanoporous film from the excited dye was studied with in situ spectroelectrochemistry. The results showed that the above process could be influenced by externally applied potential.

Key words Dye sensitization, TiO_2 nanostructured film electrode, Photoelectrochemistry

1 引言

TiO_2 是具有良好的热稳定性和抗光腐蚀的氧化物半导体材料, 但它的带隙较宽, 约 3.2 eV, 使得光电响应被局限在紫外区, 如果作为太阳能电池电

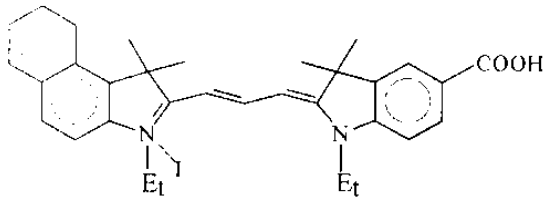
极材料将损失 80% 以上的太阳能. 因此利用有机光敏染料对这种半导体电极进行表面修饰, 以扩展其光电响应范围, 从而改进宽禁带半导体的光电转换性能成为研究的热点^[1-3].

本工作采用了一种自己新合成的不对称花菁类

* 安徽省教育厅自然科学研究资助项目(99j10211, 2001kj245zc). ** 通讯联系人, E-mail: yanggsuzhou@sina.com

收稿日期: 2002-11-29; 修回日期: 2003-03-03.

染料(Cyanine dye ,以下简称为 CD)敏化 TiO₂ 纳米结构多孔膜.染料结构由核磁共振、元素分析等数据确定,其结构式如下:



我们曾研究了用 CD 染料敏化 TiO₂ 纳米结构电极作光阳极组装成液态和固态光电化学电池的性能^[4],发现 CD 染料的敏化性能优越,本工作测定了吸附了 CD 的 TiO₂ 纳米结构电极的现场紫外-可见吸收光谱、光电流作用谱、光电流随电势变化曲线等,初步探讨了其光致电子传递机理.

2 实验

2.1 工作电极的制备

把 TiO₂ 纳米粒子胶体溶液(由钛酸四丁酯水解而成^[5])涂在透明的导电玻璃(ITO 作为铟锡氧化物导电玻璃,北京建材设计院生产,方块电阻为 8 Ω/cm²)上,然后在电阻炉中 450℃ 加热 30 min,冷却即得 TiO₂ 纳米结构多孔膜电极(简称为 ITO/TiO₂ 电极)^[5].

将上述烧结形成的 ITO/TiO₂ 电极冷却至 80℃ 左右,迅速浸入 0.5 mmol/L CD-无水乙醇溶液中,浸泡 24 h 后取出,即可得到染料敏化后的电极(简称为 ITO/TiO₂/CD 电极).

2.2 光电化学测量

分别用 ITO/TiO₂、ITO/TiO₂/CD 为三电极电解池的工作电极,铂丝为对电极,饱和甘汞电极为参比电极(文中所有电势除特殊标出外,均相对于饱和甘汞电极),所用试剂均为分析纯,使用前未经进一步纯化,溶液用二次去离子水配制.电解液为 pH = 4.0 的 0.2 mol/L 的 NaOH 和同浓度的邻苯二甲酸氢钾溶液配成 0.1 mol/L NaSCN 溶液.使用恒电位仪(Model 173 , EG&G PARC)控制电势,二极管面阵吸收光谱仪(SPEKOL 1100 , ANALYTIK JENA GmbH)记录给定电势下的紫外-可见吸收光谱.

测量上述三电极体系的光电流作用谱 IPCE 时,用 200 W Xe 灯为光源,入射光经光栅单色仪(北京光学仪器厂)成为单色光后聚焦照射在工作电极上,在光路上放置高通滤光片(> 350 nm),光斑面积约为 0.5 cm². X - Y 记录仪(TYPE-3036 ,四

川仪表厂)记录瞬态和稳态光电流,光电流作用谱和光电流随电势变化曲线均为稳态光电流值.采用辐照计(Model 550-1 , EG&G PARC)测量照射到电极上的单色光光强,对光电流作用谱进行归一化处理,并扣除了导电玻璃的透光率影响.

测量光电池的光电流作用谱时,采用了以铂片为阴极的两电极体系,电解液为 0.3 mol/L LiI + 0.03 mol/L I₂ 的 1,2-propanediol carbonate (PC) 溶液.所有实验均在室温(22 ± 1)℃ 下进行.

2.3 物理性质表征

用 UV-Vis 吸收光谱仪(Model Du-7 BECKMAN)测定了上述两工作电极的吸收光谱,参比物均为铟锡氧化物导电玻璃.用原子力显微镜(Nanoscope III a , DI Corp.)观察了合成的 TiO₂ 纳米粒子形貌和尺寸,并结合扫描电镜(日立 S530)观察了烧结后的 ITO/TiO₂ 电极的表面形貌.

3 结果与讨论

由图 1 可知烧结后的 ITO/TiO₂ 电极主要由粒径约为 50 nm 的 TiO₂ 超微粒覆盖,而 TiO₂ 纳米粒子胶体溶液是由粒径约为 10 nm 的 TiO₂ 纳米粒子构成,这一变化说明 TiO₂ 在烧结过程中发生了一定程度的聚合.

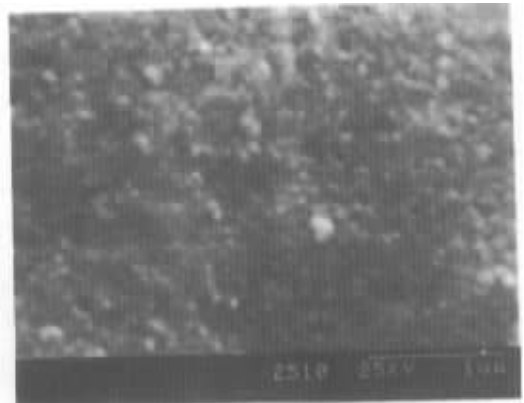


图 1 TiO₂ 纳米多孔膜电极的表面形貌

Fig. 1 SEM microphotograph of the surface morphology of TiO₂ nanoporous electrode

由图 2a 可知溶解在乙醇中的染料在可见光区范围内,在 530 和 580 nm 处有两个连在一起的吸收峰,其吸收覆盖了 520 ~ 590 nm. 当染料吸附在 TiO₂ 电极表面时,在 550 和 580 nm 处仍观察到两个吸收峰,其吸收覆盖了 470 ~ 620 nm(图 2b),与图 2a 相比吸收带明显增宽,可能是导带中钛的轨道和染料的羧基发生了电子间偶合而造成的,从而也证实了

染料确实吸附在电极表面.

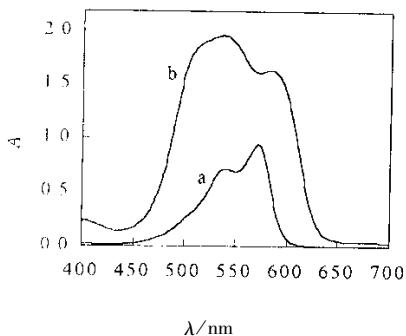


图 2 a. CD 染料-无水乙醇溶液的紫外吸收光谱, 无水乙醇溶液作为参比;
b. 敏化 TiO_2 纳米结构多孔膜电极的吸收光谱, SnO_2 导电玻璃作为参比

Fig. 2 a. Absorption spectrum of CD in the absolute ethanol solution, absolute ethanol solution as reference;
b. Absorption spectra of dye-sensitized TiO_2 nanostructured films deposited on conducting glass, SnO_2 conducting glass as reference

敏化剂能够拓宽 ITO/ TiO_2 产生光电流的波长范围是因为敏化剂在可见光区有很大吸收, 并且激发态敏化剂的能级能与 TiO_2 纳米粒子导带相匹配, 使激发态敏化剂能注入电子到 TiO_2 纳米粒子导带上. 即染料分子吸收特定能量的光子产生电子跃迁后, 处于激发态的电子能级位置要高于半导体纳米粒子导带边位置, 从而将电子向纳米粒子导带注入. 根据测得的染料的光吸收阈值(640 nm)和染料的氧化峰位置(0.38 V), 估算出染料基态能级约为 0.38 V (vs. SCE), 即 0.62 V (vs. NHE). 激发态能级约为 -1.31 V (vs. NHE). 而 TiO_2 导带边位置为 -0.33 V^[6-8] (vs. NHE, pH = 4.0), 低于染料的激发态能级. 图 3 描述了 TiO_2 、染料分子能级相对位置. 很明显, 染料分子的激发态能级与 TiO_2 纳米粒子导带位置相匹配. 在光照下染料分子 CD 吸收光子而激发到激发态 CD^* , 该激发态具有比 TiO_2 导带 E_{cb} 更负的氧化电势, 激发态敏化剂能注入电子到 TiO_2 纳米粒子导带上, 使得纳米粒子电极光响应区间拓宽至可见光范围.

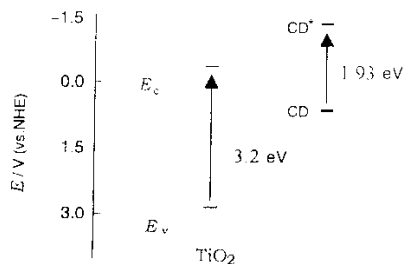


图 3 TiO_2 和 CD 染料基态、激发态能级图

Fig. 3 Schematic diagram of energy band positions of TiO_2 and the ground and the excited state levels of CD

以铂片作为对电极, 用两电极体系测定了 ITO/ TiO_2 和 ITO/ TiO_2 /CD 电极在 300 ~ 700 nm 的光电流作用谱. 图 4 给出了对入射光强进行了归一化后的 IPCE 曲线. 由图 4 可见, ITO/ TiO_2 电极在短波长区的光电流响应由 400 ~ 500 nm 逐渐降低至零, 在波长大于 400 nm 处产生光电流是由于 TiO_2 电极表面上的表面态或内部的局域态能吸收能量小于禁带宽度的光子所致. 经染料敏化后, 电极光响应区间从紫外区拓宽到可见光区, 在 400 ~ 480 nm 的短波长区域, 光电流响应比未敏化的 ITO/ TiO_2 电极明显增加. 特别是在 500 ~ 600 nm 处, 未敏化的 ITO/ TiO_2 电极未观察到可测量的光电流, 而用染料敏化的 TiO_2 纳米多孔膜电极在此波长范围有很强的光电流产生, 此光电流产生区间与染料敏化电极的光吸收区间一致. IPCE 值^[2]计算公式如下:

$$IPCE = \frac{1241 i_{sc}}{\lambda I_{nc}} \times 100\%$$

式中, λ 为入射光波长; i_{sc} 为光电流密度; I_{nc} 为入射光密度.

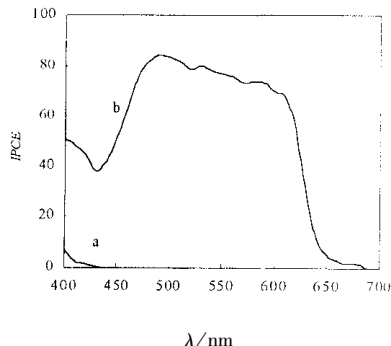


图 4 敏化和未敏化电极作为光阳极的两电极体系的光电流作用谱

Fig. 4 Photocurrent action spectra of unsensitized (a) and dye-sensitized (b) TiO_2 nanostructured films in a two-electrode system with platinum sheets as counter electrode

图 4 中在波长 490 nm 处 IPCE 值最大可达 84.3%。另经实验证明 作为导电基底的铟锡氧化物导电玻璃在整个实验波长范围内,即 400 ~ 700 nm, 没有测到光电流。

为了观察光电流与外加电势的关系,在 -0.4 ~ 0.6 V,用三电极体系测定了 ITO/TiO₂/CD 电极在波长为 540 nm 单色光激发下光电流随外加电势变化的关系图(见图 5)。结合图 2 可知,在 540 nm 的单色光照射下,TiO₂ 本身对光电流无贡献,电极的光电流只能通过光激发 CD 敏化剂而产生。在外加电势较负的情况下,光电流几乎为零,随着电势升高光电流上升较快,电势大于 0 V 以后,光电流增加缓慢并逐渐趋于饱和。这表明外加电势可以控制光致电荷转移过程中的电荷注入效率。

为了进一步观察外加电势与光致电荷转移过程中的电荷注入效率的关系,在 -0.4 ~ 0.6 V 测量了上述两种工作电极的现场紫外-可见吸收光谱。由图 6A 可知,外加电势的改变对 ITO/TiO₂ 电极的吸收光谱没影响,但对 ITO/TiO₂/CD 电极吸收光谱有一定的影响(图 6B)。当电势正于 -0.2V 时,ITO/TiO₂/CD 电极的吸收光谱几乎不变,而当外加电势从 -0.2V 逐渐变负时,ITO/TiO₂/CD 电极在 470 ~ 620 nm 的光吸收带逐渐降低(见图 6B 的内图)。ITO/TiO₂/CD 电极的循环伏安曲线发现染料在此范

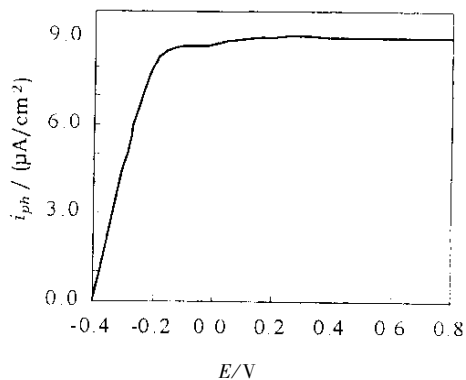


图 5 在 540 nm 单色光照射下,敏化电极的光电流-电势曲线图

Fig. 5 Photocurrent-potential curve of ITO/TiO₂/CD illuminated at 540 nm

围内无氧化还原反应,从而排除了吸光度的改变是由于染料在此电势范围内发生了氧化还原反应而造成的。比较光电流-电势曲线和现场吸收光谱,可以看出 ITO/TiO₂/CD 电极在可见光区的吸收光谱随电势增加而增加的电势区间正好对应于光电流随电势增加的电势区间。根据此实验现象,将光致反应过程用下列式子表示:

光激发染料:



激发态染料辐射弛豫回基态:



激发态染料无辐射弛豫回基态:

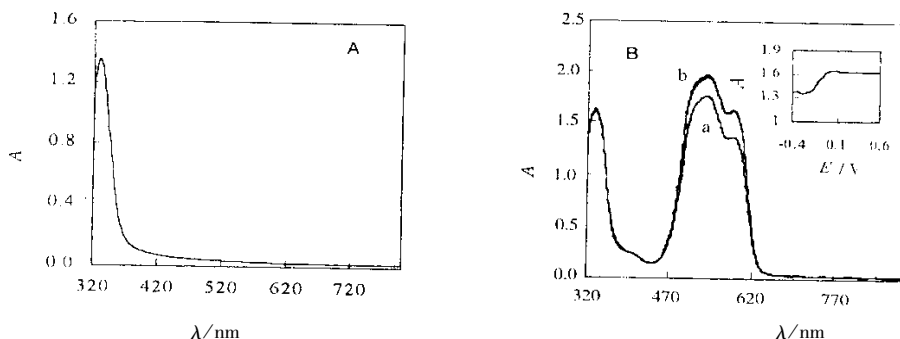


图 6 三电极体系的敏化和未敏化电极现场紫外-可见吸收光谱(-0.4 ~ 0.6 V),SnO₂ 导电玻璃作为参比物
内图是敏化电极在 583 nm 光照下吸光度与电势的关系

Fig. 6 In situ UV-Vis absorption spectra of ITO/TiO₂ electrode(A) and of ITO/TiO₂/CD electrode(B) under polarization of -0.4 ~ 0.6 V SnO₂ conducting glass as reference. In (B), curve a corresponds to the polarization of -0.4 and -0.2 V ; curve b corresponds to 0 , 0.2 , 0.4 and 0.6 V ; inset : potential dependence of absorption intensity at 583 nm

激发态染料注入电子到 TiO_2 导带 :



TiO_2 导带电子反向转移 :



染料氧化态被还原剂还原 :



本实验条件下,由于溶液中存在大量的 SCN^- 还原剂,因而光致氧化的染料 CD^+ 主要通过反应(5)进行还原而回到基态,反应(4)可忽略。

结合图 5 和图 6 可知,外加电势在 -0.2 V 左右时,即对 $\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{CD}$ 电极施加较负电势时, TiO_2 导带处于富电子状态,敏化剂的激发态向 TiO_2 导带注入电子的反应(3)难于发生,随着电势变负光电流下降。相反,当外加电势从 -0.4 V 正移时, TiO_2 的费米能级降低, TiO_2 导带电子浓度减小,所以敏化剂的激发态易于向 TiO_2 导带注入电子,使光电转化效率提高,同时氧化态的染料通过反应(5)而更新为基态,为反应(1)补充反应物,使吸光度增大。但是在更强的阳极极化下,氧化态的染料通过反应(5)的更新还受 SCN^- 的扩散控制,所以光电流和吸光度不再随电势增大而趋于饱和。

4 结 论

带有羧基的菁染料是一类很有发展前途的纳米结构多孔膜电极的敏化染料。本工作通过用新合成的菁类染料 CD 敏化 TiO_2 纳米结构电极使光电流产生的区间拓宽至可见光区,特别是在 $440 \sim 640 \text{ nm}$,光电流明显提高,CD 敏化的 TiO_2 纳米结构多孔膜作为光阳极的光电池的光电转换效率显著

增加,IPCE 最高可达 84.3% 。 $\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{CD}$ 电极在可见光区的吸收光谱随电势增加而增加的电势区间正好对应于光电流随电势增加的电势区间,由此证实了 CD 敏化的 TiO_2 纳米结构多孔膜在可见光区的光生电流的关键步骤为激发态染料向 TiO_2 纳米结构多孔膜的导带注入电子,而电势的变化则改变了此过程的阻滞力,从而导致了吸光度和光电流的相应变化。

衷心感谢华东理工大学精细化工研究所的田禾教授提供了实验用 CD 染料。

参 考 文 献

- [1] Cherepy N J, Smestad G P, Grätzel M, et al. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**:9342
- [2] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**:6382
- [3] Huang Chunhui (黄春辉), Li Fuyou (李富友), Yang Shuming (杨术明), et al. *Science in China B* (中国科学 B), 2001, **31**:103
- [4] Zhang Li (张莉), Ren Yanjie (任焱杰), Zhang Zhengcheng (张正诚), et al. *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2001, **22**:1105
- [5] Gao Enqin (高恩勤), Zhang Li (张莉), Yang Maizhi (杨迈之), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), 2001, **17**:177
- [6] O'Regan B, Moser J, Anderson M, et al. *J. Phys. Chem.*, 1990, **944**:8720
- [7] Hagfeldt A, Grätzel M. *Chem. Rev.*, 1995, **95**:49
- [8] João S, Robert W H, Geoffrey W, et al. *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**:105